

# 福岡市樋渡遺跡出土銅製品の保存修復研究受託研究 報告第57号

著者	青木 繁夫
雑誌名	保存科学
号	25
ページ	83-89
発行年	1986-03-25
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1440/00003424/">http://id.nii.ac.jp/1440/00003424/</a>



# 福岡市樋渡遺跡出土銅製品の保存修復研究

(受託研究報告 第57号)

青 木 繁 夫

## 1. は じ め に

本研究は、福岡市教育委員会の依頼により、昭和60年度の受託研究として行ったもので、研究期間は昭和60年7月1日から昭和61年3月31日である。

研究対象になった遺物は、昭和58年から59年にかけて、福岡市西区大字飯盛樋渡遺跡から発見された細形銅剣、十字形把頭飾、重圈文星雲鏡、各1点である。その時期は、弥生中期後半～中期末と考えられている。研究目的は、銅製品の錆の安定化处理と修復、材質調査、原料産地推定である。

研究の分担は、以下の通りである。

保存修復

修復技術部：青木繁夫

材質調査

保存科学部：江本義理，門倉武夫

原料産地推定

保存科学部：馬淵久夫

なお把頭飾に付着していた繊維の分析は、布目順郎京都工芸繊維大学名誉教授に御願いした。その結果については、(付)「樋渡遺跡K75号甕棺出土の細形銅剣把頭飾の下部を巻いた紐について」として別途報告<p. 90~91>しているので参照されたい。

## 2. 品質形状および損傷状態

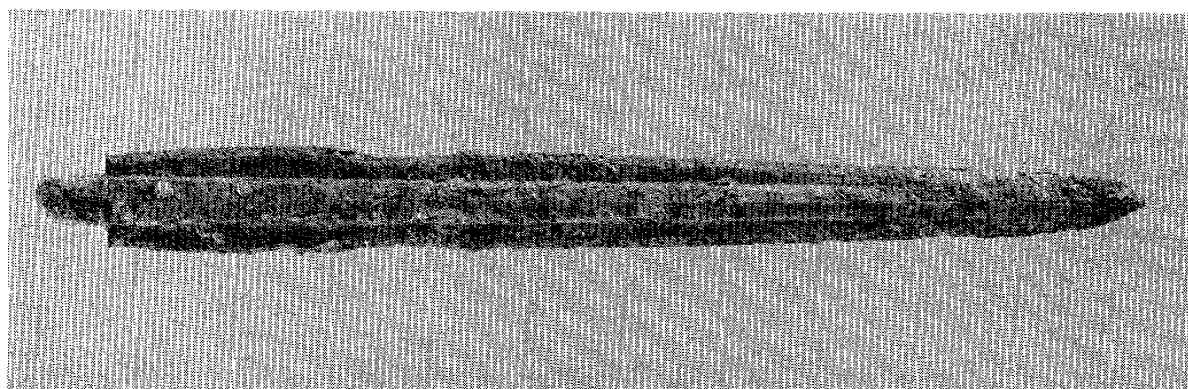
### A 細形銅剣(図一1)

弥生中期後半のK75号甕棺より出土。いわゆる細形銅剣に属し、剣身長 35 cm、茎は短かく長さ 2.2 cm、径 1.5 cm の円形断面をしている。茎は身の中央を通じて鋒部に達し、関から先は菱形断面をしている。関から 8 cm ほどのところに節状部があり、これに対応する刃部もゆるく内彎し、幅広の下部と尖細の上部とに接している。修復前重量 401.2 g、修復後重量 388.5 g。

損傷状態は、全体に粉状になった白緑色の錆が著しく、鋒部に行くにしたがいひどくなる。また数箇所銅製品特有の痘痕状の錆が見られる。

### B 十字形把頭飾(図一2)

やはりK75号甕棺より出土している。長さ 6.6 cm、最大幅 2.4 cm の楕円の蓋状の部分に幅 1 cm 程の矩形断面をもった棒が直交し、その交点に四隅に切り込みを入れ、中央に節を有し、その頭部が径 1.8 cm の円形を呈する棒が直立する。全高は 4.9 cm、それぞれの交点に



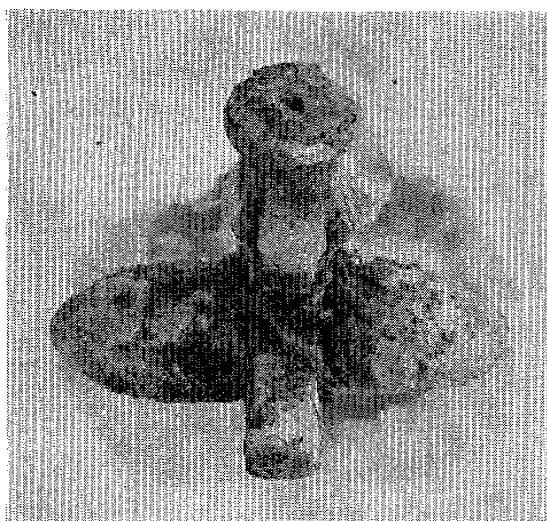
処 置 前 (before treatment)



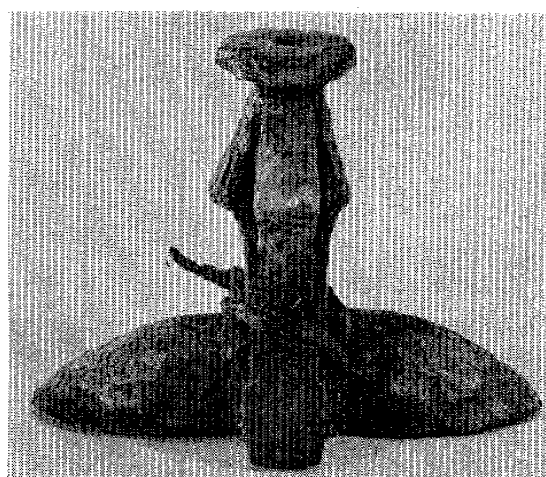
処 置 後 (after treatment)

図—1 細 形 銅 剣

Fig. 1 Tanged dagger with slender blade



処置前 (before treatment)



処置後 (after treatment)

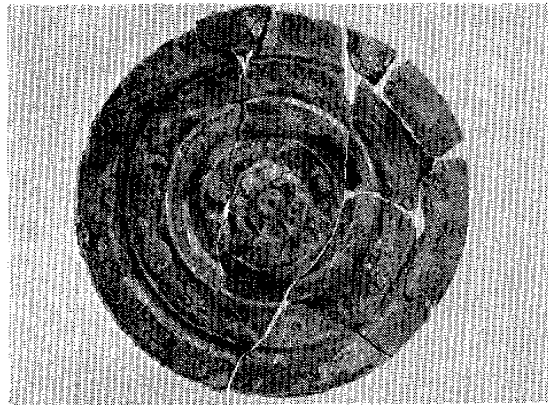
図—2 十字形把頭飾

Fig. 2 Cross-shaped sword pommel

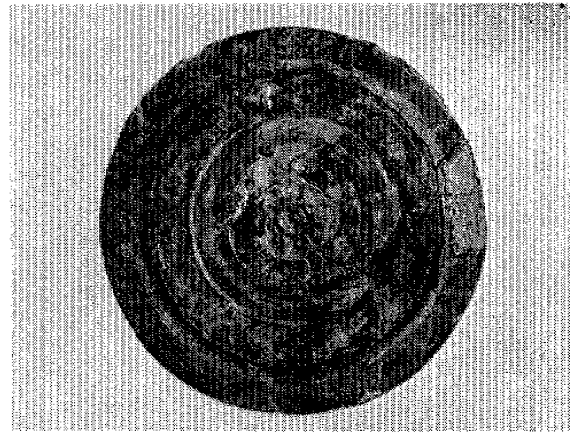
は、これを把に緊縛した際に使用したと思われる赤色顔料がついた繊維紐が付着している。

修復前重量 78.56 g, 修復後重量 75.45 g

損傷状態は、剣と同じく白緑色の錆が著しく、粉状の部分、亀裂や錆層の浮き上がりが目立つ、付着している繊維は非常に状態が良い。



処置前 (before treatment)



処置後 (after treatment)

図-3 重圈文星雲鏡  
Fig. 3 Former Han mirror

### C 重圈文星雲鏡 (図-3)

K62号甕棺から出土した前漢鏡で、弥生中期末のものと考えられている。

径 8.4 cm, 縁厚 0.3 cm, 修復前重量 50.40 g, 修復後重量 51.50 g

損傷状態は、全体に錆が著しく、数片に割れ各破片は非常に脆くなっている。また鏡面の金属光沢層が剥がれ、その下が粉状に錆化している。

## 3. 材質、原料産地推定と腐食生成物

材質分析は、蛍光X線分析をおこなった。

### A 蛍光X線分析

各試料素材の材質を知る目的で蛍光X線分析を行った。非破壊的方法によったため分析対象元素は重金属元素領域に限られる。なるべく錆層の薄い個所を選んで測定を行った。

分析個所……細形銅剣

鋒部より 1/3 の個所で錆の少ない個所。

……十字形把頭飾

把頭飾の柄と直接接触し楕円の蓋状部分に直交する、矩形断面を有する棒の個所。

……重圈文星雲鏡

鏡面中央部

各試料の腐食程度が激しく錆層を通しての測定であるので素材自体の正確な成分組成を明らかにすることは困難であった。埋蔵中に素材の成分が変質し、選択的に溶出し、錆を構成している。測定結果は錆組成の影響を受けているので、各試料のおおよその傾向を示すに留める。

分析結果……細形銅剣

錫 (Sn) 5 ~ 10% 程度, 鉛 (Pb) 5 % 程度含む青銅。

……十字形把頭飾

錫 (Sn) 15% 程度, 鉛 (Pb) 3 % 程度含む青銅。

……重圈文星雲鏡

錫 (Sn) 20% 程度, 鉛 (Pb) 5 % 程度含む青銅。

表—1 蛍光X線分析結果

Table 1 Analysis of the materials by X-ray spectroscopy

<div> <div>遺 物 Objects</div> <div>検出元素 Detection element</div> </div>	ス ペ ク ト ル 強 度 Spectrum strength		
	細 形 銅 剣 Blade	十字形把頭飾 Pommel	重圏文星雲鏡 Mirror
銅 (Cu)	+++強	+++強	+++強
砒素 (As)	?	±微	+弱
錫 (Sn)	+~++弱~中	++中	++中
鉛 (Pb)	++中	++中	++中
銀 (Ag)	—	—	—
ビスマス (Bi)	—	—	—
アンチモン (Sb)	—	—	—
鉄 (Fe)	++中	++中	++中

## B 鉛同位体比による原料産地推定

測定試料……各遺物の腐食面から採取した試料約 1 mg から鉛を抽出し試料とした。

測定結果……表—2 に示す通りであり次の知見が得られた。

細形銅剣………中国華北産の鉛であり、前漢鏡と同じ産地のものである。

十字形把頭飾……朝鮮半島産と推定され、多鈕細文鏡や多くの細形銅剣と同じ産地である。剣とは全く異なる鉛を含むことが注目される。

重圏文星雲鏡……中国華北産の鉛で、従来から判っている前漢鏡と同じ産地である。

なお詳細は、他の遺物と一括して別途報告の予定である。

表—2 鉛 同 位 体 比

Table 2 Lead Isotope Abundance ratio

<div> <div>遺 物 Objects</div> <div>鉛同位体比 Lead isotope ratio</div> </div>	細 形 銅 剣 Blade	十字形把頭飾 Pommel	重圏文星雲鏡 Mirror
206 Pb/204 Pb	17.575	19.400	17.824
207 Pb/206 Pb	0.8826	0.8149	0.8739
208 Pb/206 Pb	2.1726	2.0638	2.1596

## C X線回折による腐食生成物の分析

腐食生成物の分析は、主としてブロンズ病確認のために行い、特に白い緑色をした粉状部分の錆の個所、それぞれ数ヶ所ずつを試料としてX線回折分析を行った（表—3）。

分析結果……細形銅剣

3カ所の分析を行ったがいずれの錆も酸化第一銅と塩基性炭酸銅が検出されていて、塩基性塩化銅は認められず、安定した錆に覆われてると考えられる。

……十字形把頭飾

2カ所について分析を行ったが、その結果は銅剣と同様であった。

……重圏文星雲鏡

白い緑色の粉状錆は塩基性塩化銅でなく酸化第二錫であることが判明した。

表-3 X線回折による腐食生成物の分析結果  
Table 3 Analysis of the corrosion products by X-ray diffraction

遺物 Objects  検出鉱物 Detected minerals	スペクトル強度 Spectrum strength		
	細形銅剣 Blade	十字形把頭飾 Pommel	重圏文星雲鏡 Mirror
酸化第一銅 $\text{Cu}_2\text{O}$	++強	++強	
塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	+弱	+弱	
酸化第二錫 $\text{SnO}_2$	++強		++強

#### D 十字形把頭飾に付着していた繊維紐の赤色顔料について

繊維に付着していた赤色顔料のX線回折分析を行った。その結果硫化水銀が検出され、水銀朱であることが判明した。

### 4. 保存修復

幸いにしてブロンズ病の原因である塩基性塩化銅は検出されなかったが、銅剣などに検出された酸化第一銅は、水や塩素が存在する環境下ではそれらとすぐ反応をおこし、塩化第一銅やブロンズ病の原因である塩基性塩化銅を形成するので、脱塩処理と錆の安定化処理を行うことにした。

錆の安定化処理は現在までのところ最も効果の大きいベンゾトリアゾール法にて実施することにした。

#### 1) クリーニング

表面に付着している土や錆は、エチルアルコールの中でブラッシングして落とした。より強固な錆については、ガラスブラシを用いて除去した。把頭飾については繊維紐を除いてからクリーニングをおこなった。

#### 2) 脱塩処理

蒸留水中に浸漬して脱塩を行い、硝酸銀法にて塩素量のチェックをした。

#### 3) 錆の安定化処理

ベンゾトリアゾールの3%エチルアルコール溶液を減圧含浸し、更にそのまま30日間浸漬した。

#### 4) 効果の判定

ベンゾトリアゾール処理の終わった各遺物を高湿度下に1週間おき処理効果を判定した。今までの実験ではベンゾトリアゾール処理の効果がないものは2日程でブロンズ病の特徴である明るく白っぽい粉状の緑青が発生するが、今回1週間放置してもなんな変化がみとめられなかったのでベンゾトリアゾール処理が有効であると判定した。

### 5) 強化処理

各遺物を強化するためベンゾトリアゾールを3%含有したアクリル樹脂（インクララック）を30 mm/Hg に減圧して含浸させた。

### 6) 復元処理

重圏文星雲鏡については、各破片をシアノアクリレート系接着剤で接合復元し、欠失部はエポキン樹脂に顔料を加えたもので補修した。

十字形把頭飾に付着していた繊維紐は繊維素系接着剤（セメダインC）で接着し、パラロイド-B72の3%キシレン溶液を塗布して強化した。

## 5. お わ り に

以上のべたような方法で材質調査と保存修復処置がなされた。このようにして錆の安定化処理と保存修復がなされたとはいえ、相対湿度が高いところに保存すれば、錆が発生する危険性が高い。今後は露結しないように相対湿度40%以下の湿度の低いところで保存管理することがのぞましい。

把頭飾に付着していた繊維紐については、布目順郎京都工芸繊維大学名誉教授に分析を御願ひしたところ快く御承諾いただき、玉稿をいただいた、記して謝意を表したい。

## Study of Bronze Objects from the 1st Century AD Tumuli for Their Conservation

Shigeo AOKI

A tanged dagger with slender blade (Fig. 1), a cross-shaped sword pommel (Fig. 2) and a former Han mirror (Fig. 3) were found in burial-jar tumuli of the about 1st century AD in Fukuoka prefecture in 1984.

The following facts were found by analyses:

1. X-ray fluorescence spectroscopy shows that they are made of bronze (Table 1).
2. Lead isotope ratios show that the origins of the copper used for the blade and the mirror are in the Chinese continent and that used for the pommel are in the Korean peninsula (Table 2).
3. X-ray diffraction indicates that Atacamite (Basic copper chloride), which is the cause of bronze disease, does not exist in their corrosion products (Table. 3).
4. The fibre of the cord attached to the pommel was identified to be hemp.

Conservation treatment was done by the following procedure:

1. First the objects were cleaned in ethyl alcohol by a soft glass-fibre brush and a bamboo spatula.
2. Then they were immersed into a 3 % solution of benzotriazole in ethyl alcohol for stabilization.
3. Then they were impregnated with an acrylic resin solution (Incralac) under reduced pressure for consolidation.
4. Finally the former Han mirror was restored by assembling the fragments using  $\alpha$ -cyano acrylate adhesive.